

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2003-515665

(P2003-515665A)

(43)公表日 平成15年5月7日(2003.5.7)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 K 11/59	C Q H	C 0 9 K 11/59	4 H 0 0 1
C 0 9 C 1/00		C 0 9 C 1/00	4 J 0 3 7
C 0 9 K 11/66		C 0 9 K 11/66	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 20 頁)

(21)出願番号 特願2001-541319(P2001-541319)  
 (86)(22)出願日 平成12年11月30日(2000.11.30)  
 (85)翻訳文提出日 平成13年7月27日(2001.7.27)  
 (86)国際出願番号 PCT/EP00/12047  
 (87)国際公開番号 WO01/039574  
 (87)国際公開日 平成13年6月7日(2001.6.7)  
 (31)優先権主張番号 99123747.0  
 (32)優先日 平成11年11月30日(1999.11.30)  
 (33)優先権主張国 欧州特許庁 (EP)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CA, CN, HU, JP, KR, US

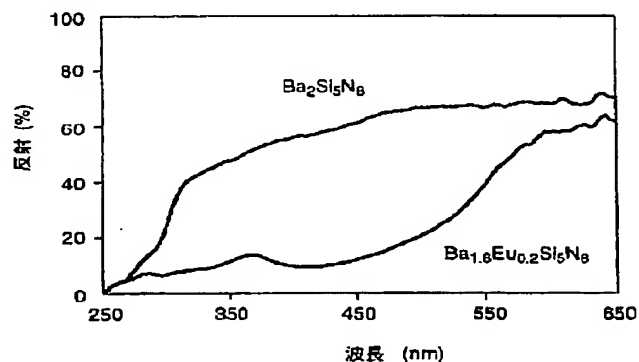
(71)出願人 オスラム オプト セミコンダクターズ  
 ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテ  
 ル ハフツング  
 Osram Opto Semikond  
 uctors GmbH  
 ドイツ連邦共和国 レーゲンスブルク ヴ  
 ェルナーヴェルクシュトラッセ 2  
 (74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 昼光の蛍光を有する顔料

(57)【要約】

ニトリドシリケートタイプ $M_xSi_yN_z:Eu$  [ここで、Mは基Ca、Sr、Baの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属であり、かつ $z = 2/3x + 4/3y$ である] のホスト格子を有している顔料、特に黄色から赤色を放射する発光材料。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 昼光の蛍光を有する顔料において、ニトリドシリケートタイプ  $M_x Si_y N_z : Eu$  [ここで、MはCa、Sr、Ba、Znの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属であり、かつ  $z = 2/3x + 4/3y$  である] のホスト格子を有することを特徴とする、昼光の蛍光を有する顔料。

【請求項2】  $x = 2$  及び  $y = 5$  である、請求項1記載の顔料。

【請求項3】  $x = 1$  及び  $y = 7$  である、請求項1記載の顔料。

【請求項4】 Mがストロンチウムである、請求項1記載の顔料。

【請求項5】 Mが前記群の少なくとも2つの金属の混合物である、請求項1記載の顔料。

【請求項6】 Siが完全に又は部分的にGeにより置換されている、請求項1記載の顔料。

【請求項7】 前記顔料が青ないし緑色のスペクトル領域内で吸収している、請求項1記載の顔料。

【請求項8】 前記顔料が黄色ないし赤色のスペクトル領域内で蛍光である、請求項7記載の顔料。

【請求項9】 着色顔料としての請求項1記載の顔料の使用。

【請求項10】 光源により励起し、黄色ないし赤色のスペクトル領域内で放射する蛍光体としての請求項1記載の顔料の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 技術分野

本発明は、昼光の蛍光を有する顔料及び殊に専ら青から緑色の光を吸収しかつ昼光又は人工光源による励起下で黄色から赤色のスペクトル領域内で蛍光を放射する顔料に関する。他のスペクトル領域における、特にUVにおける更なる吸収も可能である。特に、そのような顔料は、光源、特に発光ダイオード(LED)又は電灯のための蛍光体として使用されることができる。顔料は、希土類で活性化された窒化ケイ素のクラスに属する。

## 【0002】

## 背景技術

$\text{Eu}^{2+}$  でドーブされた材料には、通常UV-青色放射が観察される (Blasse及びGrabmeier: *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Heidelberg, 1994)。幾つかの研究は、可視スペクトルの緑及び黄色の部分における放射も可能であることを示している (Blasse: *Special Cases of divalent lanthanide emission*, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996), p. 175; Poort, Blokpoel and Blasse: *Luminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  in Barium and Strontium Aluminate and Gallate*, *Chem. Mater.* 7 (1995), p. 1547; Poort, Reijnhoudt, van der Kuip, and Blasse: *Luminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  in Silicate host lattices with Alkaline earth ions in a row*, *J. Alloys and Comp.* 241 (1996), p. 75)。これまで、赤色の $\text{Eu}^{2+}$ ルミネセンスは若干の例外的な場合にのみ、例えばアルカリ土類金属硫化物及び岩塩型の関連する格子 (Nakao, *Luminescence centers of MgS, CaS and CaSe Phosphors Activated with  $\text{Eu}^{2+}$  Ion*, *J. Phys. Soc. Jpn.* 48(1980), p. 534)、アルカリ土類金属チオ没食子酸塩 (Davolos, Garcia, Fouassier, and Hagenmuller, *Luminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  in Strontium and Barium Thiogallates*, *J. Solid. State Chem.* 83 (1989), p. 316) 及び若干のホウ酸塩 (Diaz and Keszler: *Red, Green, and Blue  $\text{Eu}^{2+}$  luminescence in solid state Borates: a structure-property relationship*, *Mater. Res. Bull.* 31(1996), p. 147) において観察される。アルカリ土類金属ケイ素窒化物でのE

$\text{Eu}^{2+}$  + ルミネセンスは、これまで  $\text{MgSiN}_2 : \text{Eu}$  (Gaido, Dubrovskii, and Zykov: Photoluminescence of  $\text{MgSiN}_2$  Activated by Europium, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 10 (1974), p. 564; Dubrovskii, Zykov and Chernovets: Luminescence of rare earth Activated  $\text{MgSiN}_2$ , *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 17 (1981), p. 1421) 及び  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SiN}_2 : \text{Eu}$  (Lim, Lee, Chang: Photoluminescence Characterization of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SiN}_2 : \text{Tb}$  for Thin Film Electroluminescent Devices Application, *Inorganic and Organic Electroluminescence*, Berlin, Wissenschaft und Technik Verlag, (1996), p. 363) のみに報告されていた。双方ともスペクトルの緑及び緑／青色の部分の  $\text{Eu}^{2+}$  + ルミネセンスが見いだされた。

#### 【0003】

ニトリドシリケートタイプの新しいホスト格子は、アルカリ土類金属イオン ( $\text{M} = \text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$  及び  $\text{Ba}$ ) が組み込まれた架橋  $\text{SiN}_4$  四面体の3次元ネットワークをベースとするものである。そのような格子は、例えば  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  (Schlieper and Schlick: Nitridosilicate I, *Hochtemperatursynthese und Kristallstruktur von  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$* , *Z. anorg. allg. Chem.* 621, (1995), p. 1037)、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  及び  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  (Schlieper, Millus and Schlick: Nitridosilicate II, *Hochtemperatursynthesen und Kristallstrukturen von  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  and  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$* , *Z. anorg. allg. Chem.* 621, (1995), p. 1380) 及び  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  (Huppertz and Schnick: Edge-Sharing  $\text{SiN}_4$  tetrahedra in the highly condensed Nitridosilicate  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ , *Chem. Eur. J.* 3 (1997), p. 249) である。格子のタイプは第1表に挙げられている。

#### 【0004】

硫化物ベースの蛍光体 (例えばアルカリ土類金属硫化物) は、照明用途、特に LED 用途にとってあまり望ましくない、それというのも、これらは封入する樹脂系と相互作用し、かつ部分的に加水分解作用を受けるからである。赤色を放射する  $\text{Eu}^{2+}$  で活性化されたホウ酸塩は、LED の操作温度で、ある程度までの温度消光を既に示す。

#### 【0005】

## 発明の開示

従って、先行技術の不利を取り除くことが本発明の対象である。昼光の蛍光の顔料を提供することが本発明の別の対象である。高い化学的安定性及び熱安定性と共に、約200～500nm、好ましくは300～500nmの波長で励起可能な、黄色から赤色を放射する発光材料を提供することも、更なる対象である。

### 【0006】

少なくとも100℃までの特に高い安定性は、LED用途にとって非常に望ましい。その典型的な操作温度は、約80℃である。

### 【0007】

これらの対象は請求項1の特徴部によって達成される。有利な実施態様は従属請求項中に見いだされうる。

### 【0008】

新しい顔料は、青－緑スペクトル領域内で少なくとも吸収を示す。更に、これらは吸収下に蛍光放射を示す。これらの $\text{Eu}^{2+}$ でドーピングされた発光材料は、黄色から赤色のスペクトル領域内での放射、特に長波長の赤、オレンジ又は黄色の放射を示す。これらの顔料は、ホスト格子としてアルカリ土類金属ケイ素窒化物材料をベースとしている。これらは、蛍光体として使用される場合には、特にLED用途に極めて有望である。これまで白色LEDは、青色を放射するダイオードを、黄色を放射する蛍光体と組み合わせることによって実現されていた。そのような組合せは、乏しい演色のみを有する。はるかに良好な性能は、多色（例えば赤－緑－青）系を使用することによって達成されてもよい。典型的には、新しい材料は、その放射極大が約520nmである緑色を放射する（又は黄色を放射する）蛍光体、例えばアルミン酸ストロンチウム $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ と共に使用されてもよい。

### 【0009】

詳細には、昼光の蛍光を有している新しい顔料は、ニトリドシリケートタイプ $\text{M}_x\text{Si}_y\text{N}_z : \text{Eu}$  [ここで、MはCa、Sr、Baの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属でありかつ $z = 2/3x + 4/3y$ である] のホスト格子を使用する。窒素の組み込みは、共有結合及び配位子場分裂の割合を増

大させる。結果として、これは酸化物格子と比較してより長波長に励起及び放射バンドの著しいシフトをもたらす。

#### 【0010】

好ましくは、顔料は $x = 2$ 及び $y = 5$ であるタイプのものである。好ましい別の実施態様において、顔料は $x = 1$ 及び $y = 7$ であるタイプのものである。

#### 【0011】

好ましくは、顔料中の金属Mはストロンチウムである、それというのも、生じる蛍光体が、黄色から赤色の相対的に短い波長を放射しているからである。こうして、効率は他の選択された金属Mの大部分と比較してかなり高い。

#### 【0012】

別の実施態様において、顔料は成分Mとして異なる金属の混合物、例えばCa（10原子%）をBa（バランス）と一緒に、使用する。

#### 【0013】

これらの材料は、UV及び青色の可視スペクトル（450nmを上回るまで）において高い吸収及び良好な励起、高い量子効率及び100℃までの低い温度消光を示す。

#### 【0014】

品物に色をつけるための顔料として、又は特に一つ以上の他の蛍光体（赤及び緑）と共に、青色光を放射する一次源を有しているルミネセンス変換LEDのための蛍光体として使用されることができる。

#### 【0015】

詳細な実施態様

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（純度99.99%を有する）、又はEu金属（99.99%）、Ba金属（>99%）；Sr金属（99%）、Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>（98%）又はCa粉末（99.5%）及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>（99.9%）を、商業的に入手可能な出発材料として使用した。Ba及びSrを、窒素雰囲気下での550及び800℃での焼成により窒化した。その後、Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>又は窒化されたBa、Ca又はSrを、乳鉢中で粉碎し、かつ窒素雰囲気下にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>と化学量論的に混合した。Eu-濃度は、アルカリ土類金属イオンに対して10原子%であった。粉末にした

混合物を、窒素／水素雰囲気下で水平管炉中で約1300～1400℃でモリブデンるつぼ中で焼成した。焼成後、粉末を、粉末X線回折（Cu、K $\alpha$ -線）によって特性決定し、これは全ての化合物が形成されたことを示した。

#### 【0016】

ドーピングされていないBa<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>、Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>及びBaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>は、灰色がかった白色粉末である。これらのドーピングされていない、希土類で活性化された窒化ケイ素は、可視範囲（400～650 nm）における高い反射及び250～300 nmの間の反射の強い低下を示している（図1及び2）。反射率の低下はホスト格子吸収に起因している。Euでドーピングされた試料は、オレンジ黄色であるBaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>:Euを除いて、オレンジ赤色である（第1表）。強い着色は、Eu<sup>2+</sup>でドーピングされ、希土類で活性化された窒化ケイ素に特有のものであり、かつこれらの材料を興味深いオレンジ赤色の顔料にする。Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Euの反射スペクトルの典型的な例は、Euのために吸収がホスト格子吸収に重ね合わされ、かつ500～550 nmまで広がることを示している（図1）。これは、これらの化合物の赤-オレンジ色を説明する。類似した反射スペクトルは、Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu及びCa<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Euに観察された。

#### 【0017】

BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>:Euでは、Euの吸収は可視部分（図2）をそれほど離れておらず、これはこの化合物のオレンジ黄色を説明する。

#### 【0018】

全ての試料は、可視スペクトルのオレンジ赤の部分において放射極大を有しているUV励起下に有効なルミネセンスを示している（第1表参照）。放射スペクトルの2つの典型的な例は、図3及び4において参照されうる。これらは、放射がBaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>:Euの660 nmまでの極大を有している超長波長（Eu<sup>2+</sup>放射のため）であることを示している（図4）。励起バンドは、N<sup>3-</sup>を含んでいる格子に期待され得るように、低エネルギーでのEu<sup>2+</sup>の5dバンドの重心及びEu<sup>2+</sup>の5dバンドの強い配位子場分裂を生じる低いエネルギーで観察される（van Krevel, Hintzen, Metselaar, and Meijerink: Long Wavelength

th  $\text{Ce}^{3+}$ -luminescence in Y-Si-O-N Materials, J. Alloys and Comp. 168 (1998) 272)。

### 【0019】

これらの材料は、低エネルギー励起バンドのために、青色光を赤色光に変換することができるので、これらが、例えば、赤色、黄色及び／又は緑色を放射する蛍光体と組み合わせた一次の青色を放射するLED（典型的にはGaN又はInGaN）をベースとする、白色光源に適用されてもよい。

### 【0020】

#### 【表1】

第1表：

化合物	結晶構造	色	放射極大 (nm)*
$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	単斜晶系	オレンジ-赤	600 ~ 630
$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	斜方晶系	オレンジ-赤	610 ~ 650
$\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	斜方晶系	オレンジ-赤	620 ~ 660
$\text{BaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$	単斜晶系	オレンジ-黄	640 ~ 680

### 【0021】

\*製造条件及び活性化剤の濃度に依存しており；Eu-濃度の典型的な値は、アルカリ土類金属イオンMと比較して1～10%の間を変化しうる

これらの放射極大は、長波長側に異常に離れる。特別な1つの例はタイプ  $\text{Sr}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8$  の蛍光体である。その放射スペクトルは図5に示されている。

### 【0022】

Mを現実化するための別の実施態様はZnの使用である。これは、完全に又は部分的にBa、Sr又はCaに置換することができる。

### 【0023】

完全に又は部分的にSiを置換するための更なる実施態様はGeである。具体的な実施態様は、 $\text{Sr}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Ge}_5\text{N}_8$  である。

### 【0024】

更に、複数の特別な例が、次に研究されている：



赤色を放射する蛍光体  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$  の製造条件及び光学特性を研究した。最適化法は約70%の量子効率を示した。試料中の  $\text{Eu}^{2+}$  濃度及び加熱条件に応じて、放射は610～650nmの間で整調可能である。400nm及び460nmでの吸収は高く（15～40%のみの反射）、かつ80℃でのルミネセンスの温度消光は低い（4%のみ）。蛍光体の粒度は粉碎せずに5μm未満である。これらの特性は、この蛍光体を、特にUV及び青色LEDの双方における適用にとって極めて興味深いものにする。

#### 【0025】

窒化物合成のためには、出発材料は  $\text{Si}_3\text{N}_4$ （99.9%（主にα-相）、Alfa Aesar）、Sr金属（樹枝状片99.9%、Alfa Aesar）及び  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ （4N）である。Sr金属は窒化されなければならない、かつ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  の代わりにEu金属を使用する場合には、これも窒化されなければならない。

#### 【0026】

Sr金属を、アルゴングローブボックス中で、アガース(agath)乳鉢中で手で粉碎しかつ  $\text{N}_2$  下に800℃で窒化する。これは、80%を上回る窒化をもたらす。

#### 【0027】

再び粉碎した後に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  及び  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  と共に、窒化された金属を粉碎し、かつグローブボックス中で再び手で混合する。この混合物の加熱は、典型的には以下のパラメータを有する：

800℃まで18℃/分、

800℃で5時間

$T_{\text{end}}$ （1300～1575℃）まで18℃/分

$T_{\text{end}}$ （1300～1575℃）で5時間

$\text{H}_2$ （3.75%）/ $\text{N}_2$  400l/h

$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$  試料を、出発材料として  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  で製造した。

#### 【0028】

全ての試料の概要は、第1表に与えられている。典型的には、試料をまず最初に800℃で加熱し、ついで、これらを高められた温度で（1300～1600

℃)、同じサイクルで二回加熱した。ついで試料を粉碎し(空気下でのミル)、ふるいにかけて測定した。

【0029】

【表2】

第1表：(Ca,Sr)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> 試料の加熱サイクルのパラメータ

コード	Ca/sr	Eu <sup>2+</sup> (%)	時間 1 (h)	温度 1 (°C)	時間 2 (h)	温度 2 (°C)
EC/HU 31/00	Ca	10	5	800	5	1400
EC/HU 42/00	Ca	1	5	800	5	1565
EC/HU 41/00	Ca0.4Sr1.4	10	5	800	5	1565
EC/HU 62/00	Sr	1	5	800	5	1400
EC/HU 63/00	Sr	2	5	800	5	1400
EC/HU 64/00	Sr	3	5	800	5	1400
EC/HU 65/00	Sr	5	5	800	5	1400
EC/HU 66/00	Sr	8	5	800	5	1400
EC/HU 67/00	Sr	10	5	800	5	1400

【0030】

この加熱後に得られる試料は、Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> 試料を含んでいる10%のEu<sup>2+</sup>のために、濃いオレンジ色を示す。Eu<sup>2+</sup>が少なくなるにつれて、色はより弱くなる。Ca試料は黄－オレンジ色を有する。

【0031】

興味深い別の特徴も存在する：粉末粒子は、約0.5～5μmの間の平均粒度d<sub>50</sub>で極めて小さく、典型的な値がd<sub>50</sub>=1.3μmである。小さい粒度は、発光材料を有しているLEDの加工のために有利である。例えば、これらは樹脂中で均質な分布を可能にする。

【0032】

【表3】

第2表：(Ca,Sr)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> 試料の光学的データ

コード	Ca/Sr	Eu <sup>2+</sup> (%)	放射 極大 (nm)	反射 400 (%)	反射 460 (%)	QE (%)	x	y
EC/HU 31/00	Ca	10	619	12	19	26	0.600	0.396
EC/HU 42/00	Ca	1	603	47	58	37	0.555	0.435
EC/HU 41/00	Ca0.4 Sr1.4	10	660	17	22	59	0.636	0.354
EC/HU 62/00	Sr	1	609	53	58	70	0.602	0.393
EC/Hu 63/00	Sr	2	618	43	48	73	0.615	0.381
EC/Hu 64/00	Sr	3	621	36	41	72	0.622	0.374
EC/Hu 65/00	Sr	5	624	26	32	67	0.632	0.365
EC/HU 66/00	Sr	8	636	21	26	67	0.641	0.356
EC/HU 67/00	Sr	10	644	17	22	64	0.642	0.354

## 【0033】

第2表に関して、全ての試料を、典型的にはまず最初に、すでに上記で概説されるように、第一サイクル（例えば800℃、5時間）において加熱した。

## 【0034】

第2表に含まれているのは、放射極大の位置、平均波長、400及び460nmでの反射、量子効率及び最終的なx及びy色座標である。

## 【0035】

第2表からは、純粋なCa試料がSr試料ほど有利でないことが引き出される。Sr-Ca化合物が、純粋なSr化合物のそれよりも大きい放射波長を有することは意外である。

## 【0036】

特別な例は、図6～8に示されている。図6は、3% Euの割合及び72%の量子効率を有している試料HU 64/00 (Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>)のエネルギー分布（任意の単位）及び反射（パーセント）を示している。図7は、5% Euの割合及び67%の量子効率を有している試料HU 65/00 (Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>)のエネルギー分布（任意の単位）及び反射（パーセント）を示している。図8は、1% Euの割合及び37%の量子効率を有している試料HU 42/00 (Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>)のエネルギー分布（

任意の単位) 及び反射 (パーセント) を示している。

【図面の簡単な説明】

【図1】

ドーブされていない  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  及び  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  の拡散反射スペクトル図。

【図2】

ドーブされていない  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  及び  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$  の拡散反射スペクトル図。

【図3】

$\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  の放射スペクトル図。

【図4】

$\text{BaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$  の放射スペクトル図。

【図5】

$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  の一実施態様の放射スペクトル図。

【図6】

$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  の一実施態様の放射スペクトル図。

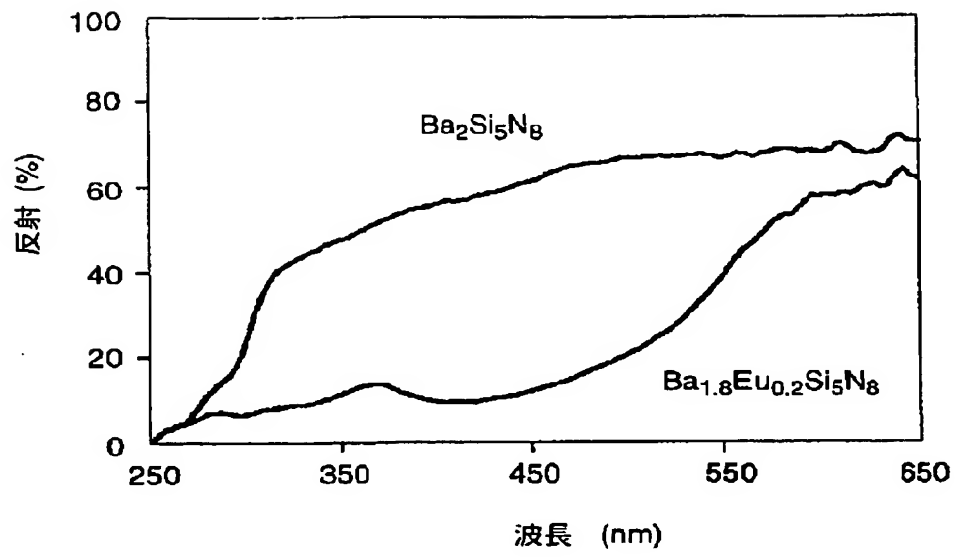
【図7】

$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  の一実施態様の放射スペクトル図。

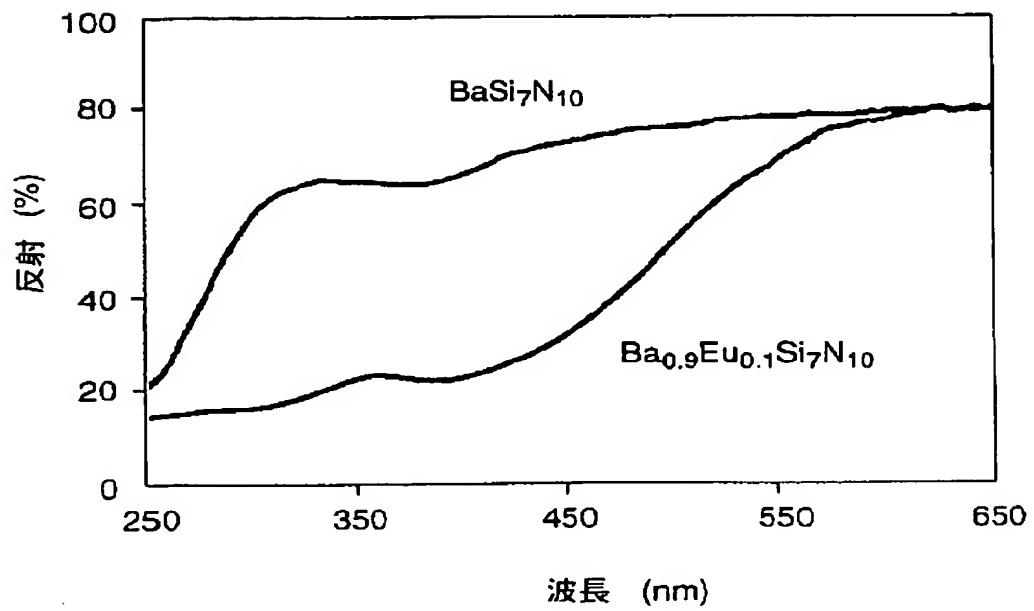
【図8】

$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  の放射スペクトル図。

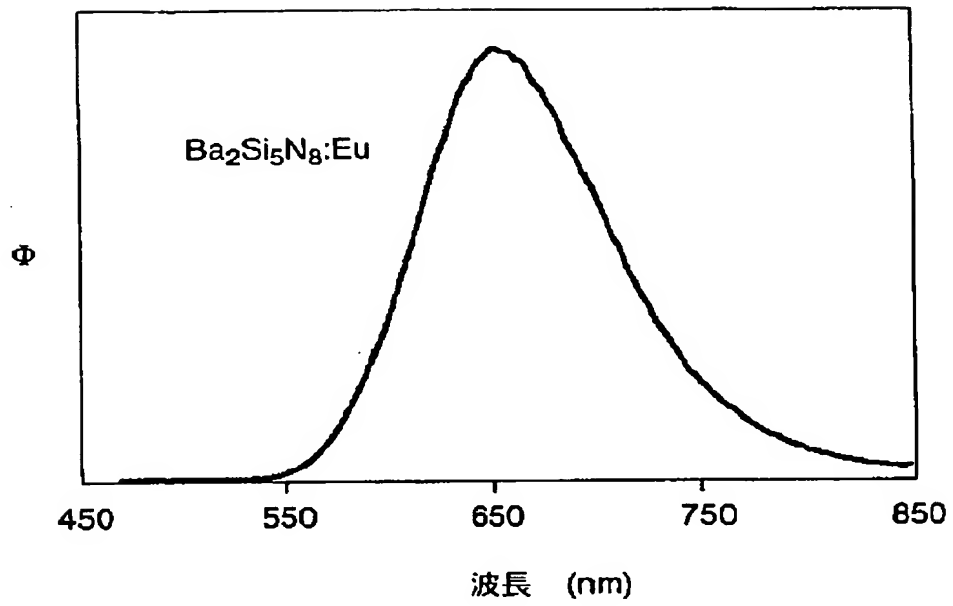
【図1】



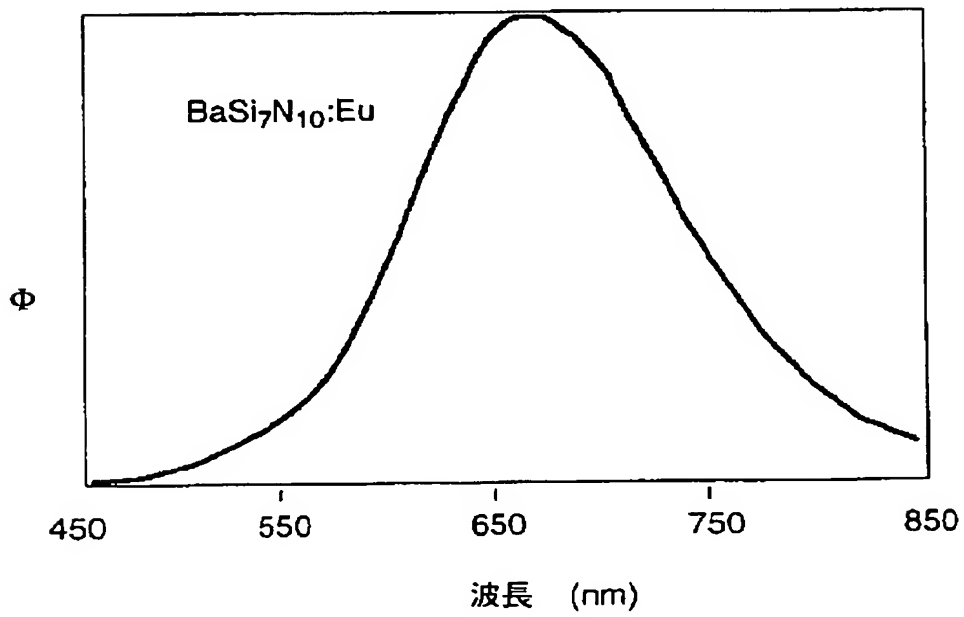
【図2】



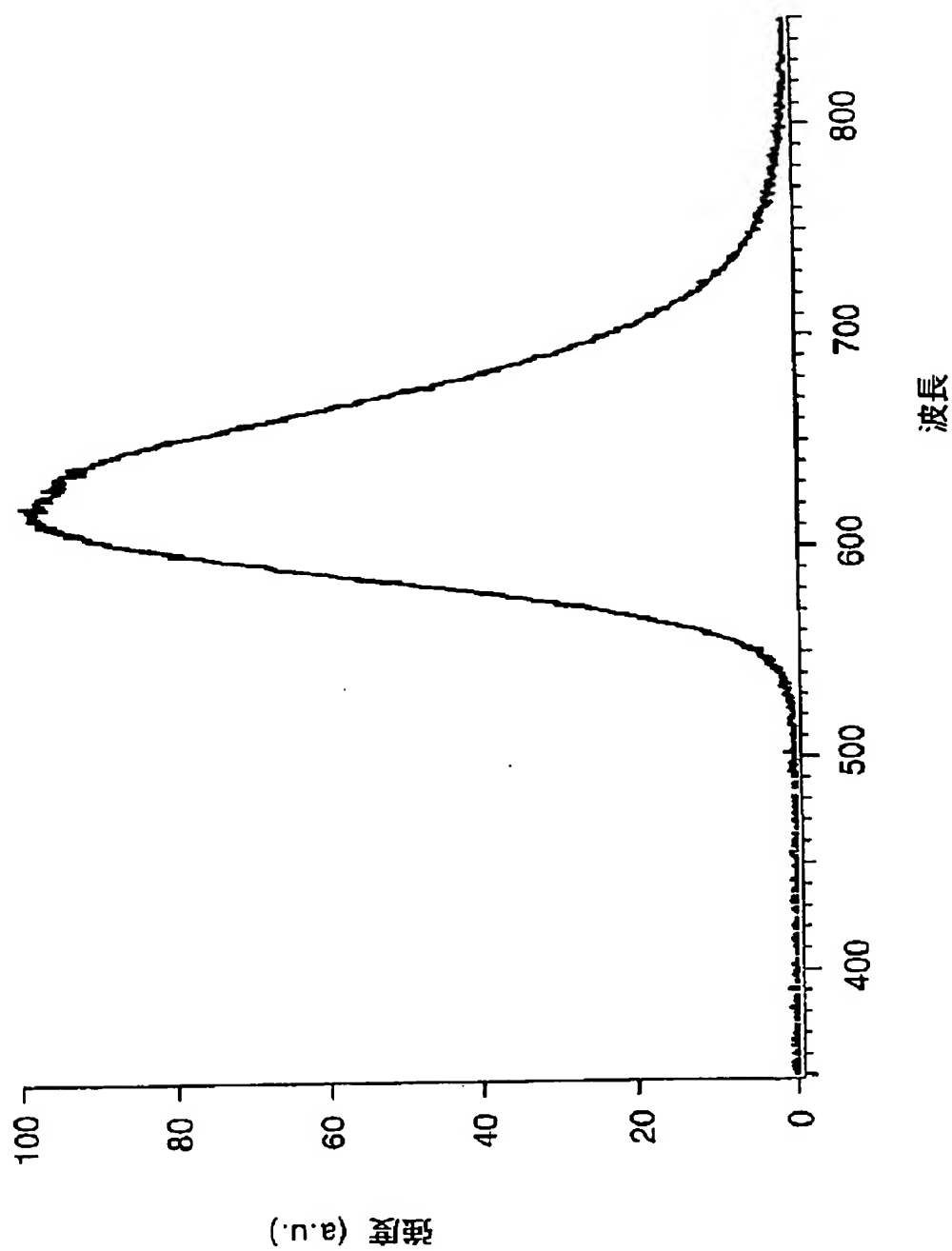
【図 3】



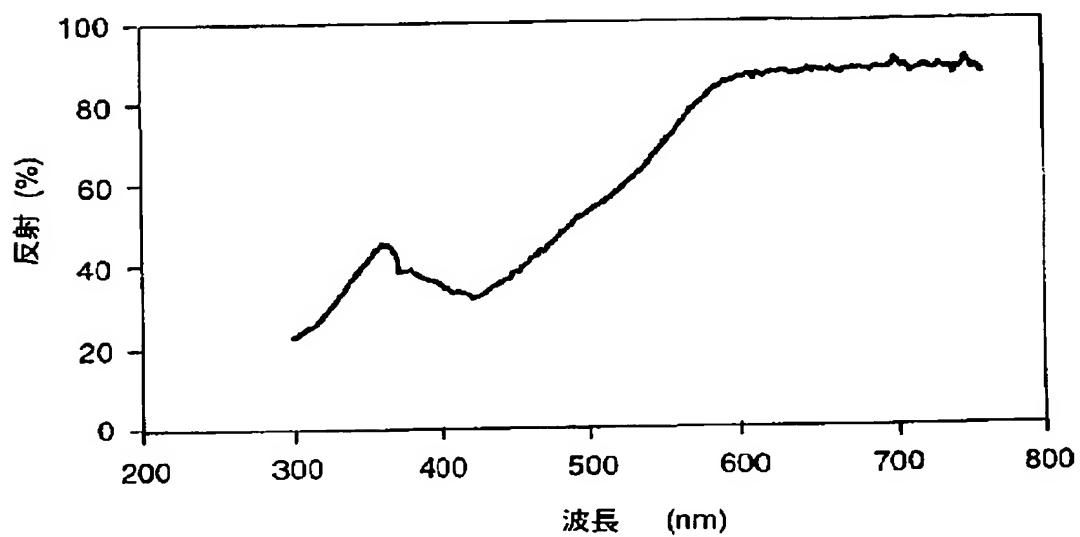
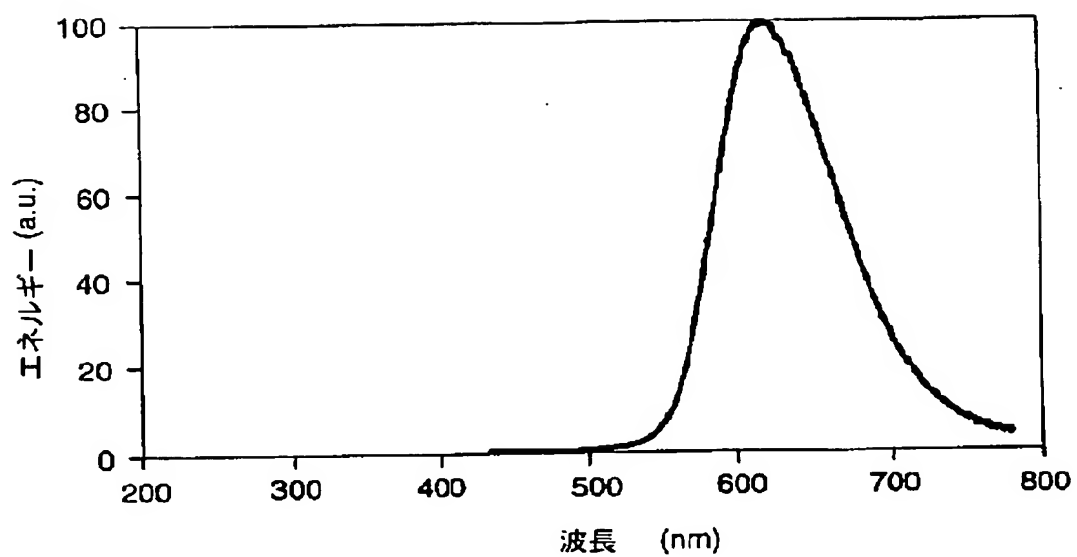
【図 4】



【図5】

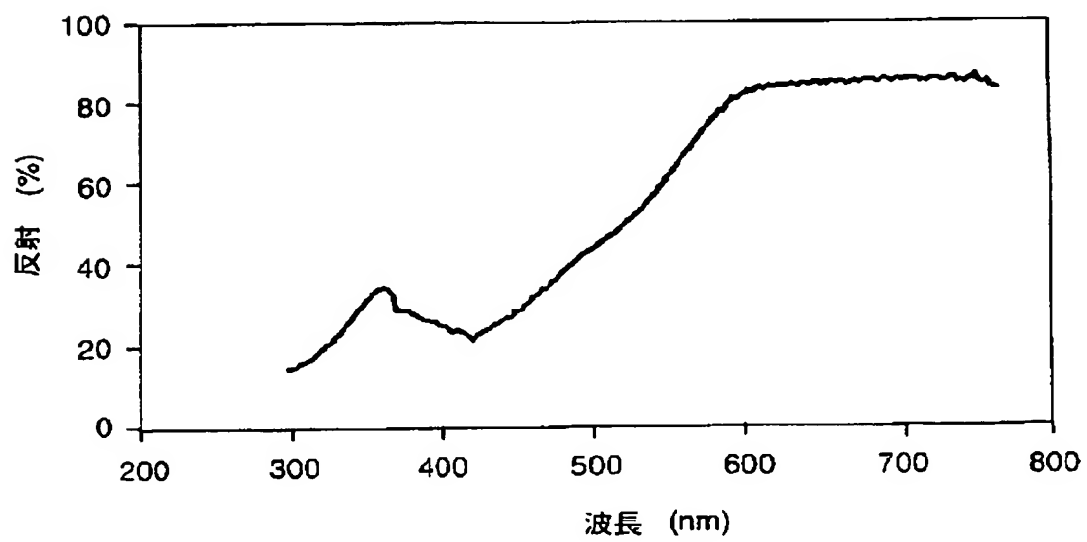
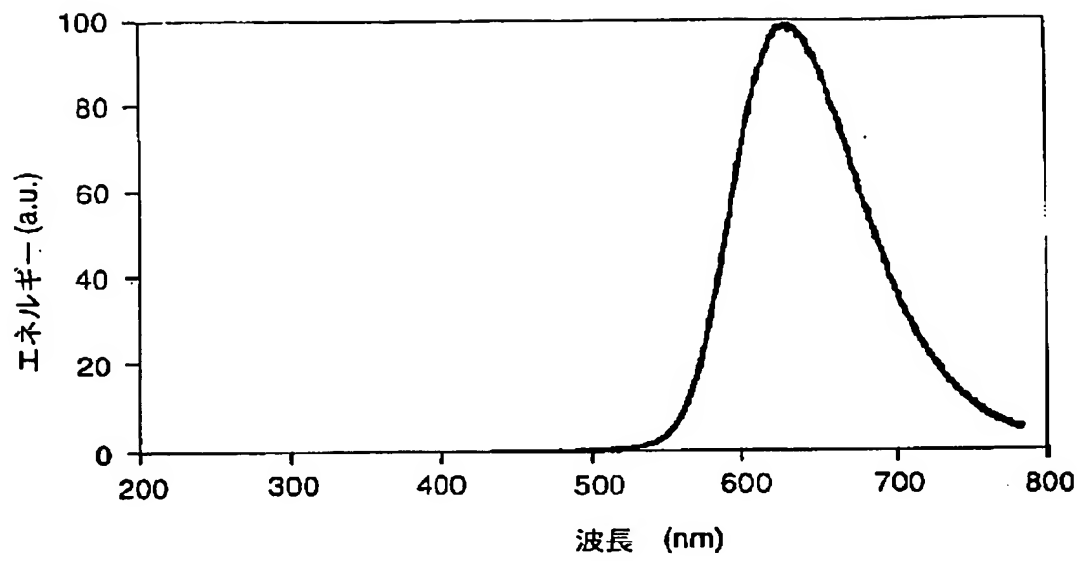


【図6】

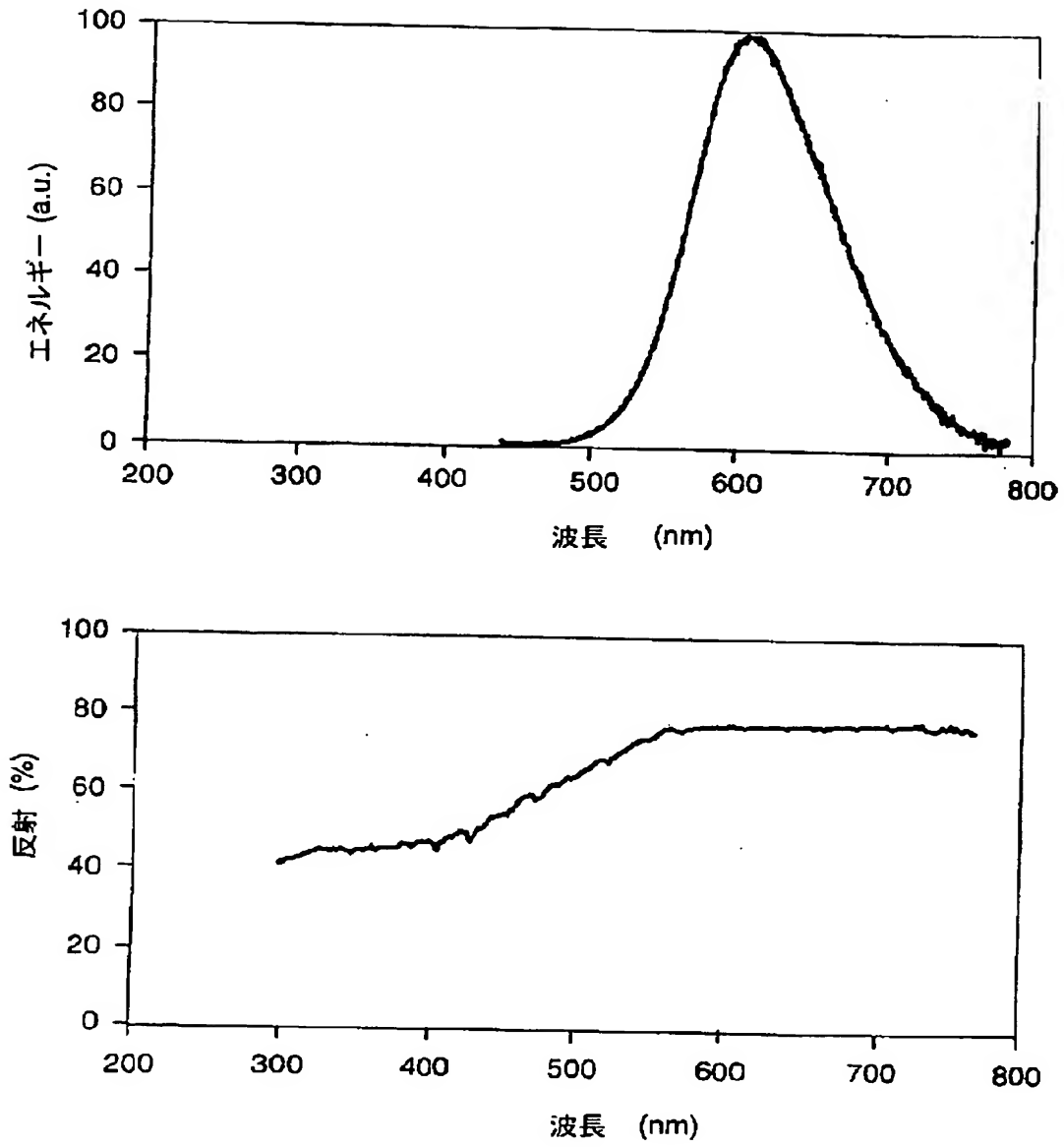




【図7】



【図8】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09K11/79		Int. Appl. No. PCT/EP 00/12047
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) INSPEC, WPI Data, PAJ, EPO-Internal, IBM-TDB, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SOON-SEOK LEE ET AL: "Development and luminescent characteristics of CaSiN/sub 2/ based phosphors" JOURNAL OF THE INSTITUTE OF ELECTRONICS ENGINEERS OF KOREA D, OCT. 1999, INST. ELECTRON. ENG. KOREA, SOUTH KOREA, vol. 36-D, no. 10, pages 31-36, XP002136109 ISSN: 1226-5845 page 31	I-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 March 2001		Date of mailing of the international search report 19/03/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spa nl, Fax (+31-70) 340-9016		Authorized officer Drouot-Onillon, M-C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1992

## フロントページの続き

(72)発明者 ハー テー ヒンツェン  
オランダ国 エムベール エイントホーフェン  
エスターオー 2. 26 ピーオーボックス  
513 エイントホーフェン ユニヴァーシティ  
オブ テクノロジー ラボラトリー オブ  
ソリッド ステイト アンド マテリアルズ  
ケミストリー

(72)発明者 イェー ウェー ハー ファン クレーフェル  
オランダ国 エムベール エイントホーフェン  
エスターオー 2. 41 ピーオーボックス  
513 エイントホーフェン ユニヴァーシティ  
オブ テクノロジー ラボラトリー オブ  
ソリッド ステイト アンド マテリアルズ  
ケミストリー

(72)発明者 ヘー ボッティ  
オランダ国 エムアー フェンロー ピー  
オーボックス 101 オーセ テクノロジーズ  
ベスローテン フェンノートシャップ  
ディパートメント デーペーエスーエー  
ペー 1

Fターム(参考) 4H001 CA04 XA07 XA14 XA20 XA30  
XA32 XA38 XA56 YA63  
4J037 AA17 EE17